



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 58 697 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
B 01 J 20/00
A 61 F 13/15
A 61 L 15/60

⑲ Aktenzeichen: 199 58 697.7
⑳ Anmeldetag: 6. 12. 1999
㉑ Offenlegungstag: 7. 6. 2001

DE 199 58 697 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Engelhardt, Friedrich, Dr., 60386 Frankfurt, DE;
Frenz, Volker, Dr., 55246 Mainz-Kostheim, DE;
Herfert, Norbert, Dr., 63674 Albstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Absorbierende Zubereitung
- ⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft eine absorbierende Zubereitung, enthaltend
- (a) ein in Wasser schwer- oder unlösliches Silbersalz oder kolloidales Silber und
 - (b) ein hydrogel-formendes Polymer,
- wobei der Anteil des Silbers 0,1 bis 1000 ppm des hydrogel-formenden Polymers beträgt.

DE 199 58 697 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine absorbierende Zubereitung, enthaltend

- (a) ein in Wasser schwer- oder unlösliches Silbersalz oder kolloidales Silber und
(b) ein hydrogel-formendes Polymer,

wobei der Anteil des Silbers 0,1 bis 1000 ppm des hydrogel-formenden Polymers beträgt sowie die Verwendung dieser Mischung in Hygieneartikeln für Erwachsene und Babys sowie sie enthaltende Hygieneartikel. Weiterhin betrifft sie die

Verwendung von in Wasser schwer- oder unlöslichen Silbersalzen oder kolloidalem Silber in Hygieneartikeln.

Windeldermatitis ist eine häufige Erscheinungsform der Hautirritation oder -entzündung von Körperstellen, die normalerweise durch das Tragen von Windel bedeckt sind. Insbesondere stellt Windeldermatitis ein ernsthaftes Problem bei Erwachsenen-Inkontinenz dar. Es ist allgemein akzeptiert, daß es sich bei der Windel-Dermatitis um eine Kontakt-Dermatitis handelt, die durch langandauernden Kontakt der Haut mit Urin und/oder Fäkalien entsteht. Bis heute sind die genauen Komponenten in Urin und Fäkalien, welche für das Auftreten der Windeldermatitis verantwortlich sind, in ihrer Gesamtheit noch nicht vollständig bekannt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß Ammoniak, Bakterien, Pilze, Feuchtigkeit sowie der Haut-pH eine entscheidende Rolle bei der Entstehung von Windel-Dermatitis spielen. Neben der Hautirritation oder -entzündung führt der langandauernde Kontakt der Haut mit Urin und Fäkalien auch zur Ausbildung von üblen Gerüchen, welche insbesondere von Inkontinenz-Artikel tragenden Erwachsenen als äußerst unangenehm empfunden werden.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, diese beiden Probleme zu lösen.

So wurde zum einen versucht, den Geruch mit Duftstoffen zu überdecken, wie in der JP-A-0 605 1843 beschrieben, und zum anderen durch Zeolithe zu binden, wie in der WO 95/26207 beschrieben. Derartige Maßnahmen verringern zwar die Wahrnehmung unangenehmer Gerüche, nicht jedoch das Entstehen von Hautirritationen und -entzündungen.

Hautirritationen treten gehäuft auf, wenn der natürliche Säureschutzmantel der Haut zerstört wird. Dies geschieht durch Erhöhung des pH-Wert beispielsweise durch die Zersetzung des Harnstoffs durch Urease zu Ammoniak.

Die EP-A 0 739 635 lehrt daher Natriumtetraborat enthaltende Hydrogele, die als Ureasehemmer wirken.

Ferner gibt es zahlreiche Versuche, durch Puffersubstanzen oder entsprechend Säuregruppen tragenden Materialien bei unterschiedlichsten Windelteilen einen hautneutralen pH-Wert zu erzielen. Die EP-A-0 316 518 lehrt Hydrogele die bei Benetzung mit Wasser ein pH-Wert von 5,2 bis 5,5 haben. Ferner wird ionenaustauschende modifizierte Cellulose in der EP-A-0 202 126 als Abdeckungsschicht und in der EP A-0 202 127 als Kernmaterial beschrieben. Allen diesen Lösungsansätzen ist gemein, daß die Entstehung der hautirritierenden Komponenten nicht verhindert wird und die Wirkung bei längeren Kontaktzeiten nachläßt.

Die EP-A-0 837 077, EP-A-0 839 841 und WO 92/06694 beschreiben die Verwendung von quaternären Ammoniumsalzen, wie Cetylpyridiniumchlorid oder Didecylidimethylammoniumcarbonat als mikrobizide Zusatzstoffe für das Hydrogel. Nachteilig ist jedoch, daß diese Verbindungen ihrerseits selbst wenig hautverträglich sind und zu allergischen Reaktionen führen.

Die ältere deutsche Patentanmeldung 199 26 431.7 lehrt absorbierende Mischungen enthaltend organische Iodverbindungen.

Die US-A-4 556 560 beschreibt den Einsatz von wasserlöslichen Metallsalzen, insbesondere Zinkdichlorid, zur Behandlung der oberen Abdeckschicht einer Windel zur Vermeidung von Windeldermatitis. Ferner lehrt die WO 95/24173 Hygieneartikel mit einer flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung, die mit Schwermetallionen imprägnierte Zeolithe enthält.

Die WO 98/20915 lehrt eine superabsorbierende Zusammensetzung bestehend aus einem superabsorbierenden Polymer und einem Zeolith, bei dem die Kationen durch Metallkationen mit mikrobioziden Eigenschaften ausgetauscht worden sind, insbesondere mit Silber-Ionen.

Bei Verwendung von Hygieneartikeln, die wasserlösliche Schwermetallsalze bzw. schwermetallionenhaltige Zeolithe enthalten, können die Schwermetallionen durch Beaufschlagen mit Körperflüssigkeit sehr leicht extrahiert werden, so daß ein direkter Hautkontakt nicht ausgeschlossen werden kann. Dies kann bei täglichem Tragen solcher Inkontinenzartikel über längere Zeiten zu unerwünschten Nebeneffekten führen, beispielsweise im Falle von Silber zu Hautverfärbungen und Argyrie.

Es bestand daher die Aufgabe, eine absorbierende Zubereitung bereitzustellen, die bei der Verwendung in Artikeln zur Absorption von Körperflüssigkeiten eine effektive Geruchskontrolle ermöglicht und die Haut des Trägers der Artikel in einem gesunden Zustand beläßt, ohne die obengenannten Nachteile aufzuweisen.

Demgemäß wurden die obengenannten absorbierenden Zubereitungen, ihre Verwendung in Hygieneartikeln, sowie Hygieneartikeln enthaltend die erfindungsgemäßen Zubereitungen gefunden.

Unter absorbierender Zubereitung ist eine Zubereitung zu verstehen, die ein hydrogel-formendes Polymer als Hauptbestandteil enthält. Bevorzugt besteht die erfindungsgemäße Zubereitung aus einem in Wasser schwer- oder unlöslichen Silbersalz oder kolloidalem Silber, dem hydrogel-formenden Polymer und gegebenenfalls für Hydrogel üblichen Zusatzstoffen.

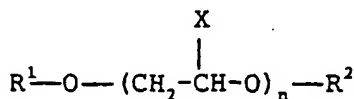
Unter unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalzen werden Silbersalze verstanden, die in Wasser bei 25°C ein Löslichkeitsprodukt von kleiner 1×10^{-8} (mol/L)^{m+n} (für Verbindungen des Typs Ag_mX_n) besitzen. Beispiele für solche Silbersalze sind Silberbromid, Silberchlorid, Silberiodid, Silbermolybdat, Silberphosphat und Silbersulfid. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Silberchlorid.

Der Anteil an kolloidalem Silber bzw. des unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalzes im hydrogel-formenden Polymer beträgt 0,1 bis 1000 ppm, bevorzugt 1 bis 1000 ppm und besonders bevorzugt 1 bis 500 ppm.

Geeignete Polymere (b) sind Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte, Säuregruppen-tragende Cellulose- oder Stärkeether und -ester, vernetzte Carboxymethylcellulose, oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte mit Säuregruppen, wie beispielsweise Alginat

und Carrageenane.

Geeignete Pfropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide. Polyamine, Polyamide sowie hydrophile Polyester. Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Aryl,

X Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.

R^1 und R^2 bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_2 - C_6)-Alkenyl oder Phenyl.

Hydrogel-formende Polymere (b) sind vernetzte Polymere mit Säuregruppen, die überwiegend in Form ihrer Salze, in der Regel Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen. Derartige Polymere quellen bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten zu Gelen auf.

Bevorzugt sind Polymere (b), die durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren oder deren Salzen erhalten werden. Ferner ist es möglich, diese Monomere ohne Vernetzer zu (co)polymerisieren und nachträglich zu vernetzen.

Solche Säuregruppen tragenden Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_{25} -Carbonsäuren oder Anhydride wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Weiterhin kommen monoethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropansulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren, z. B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

Zur Optimierung von Eigenschaften kann es sinnvoll sein, zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Verbindungen einzusetzen, die keine Säuregruppe tragen, aber mit den säuregruppentragenden Monomeren copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weitere geeignete Verbindungen sind beispielsweise Vinylester von gesättigten C_1 - bis C_4 -Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_6 -Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen C_1 - bis C_{18} -Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbestere von Maleinsäure, z. B. Maleinsäuremonomethylester, N-Vinylactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z. B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M_N) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert. Butylstyrol.

Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere können auch in Mischung mit anderen Monomeren eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis. Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere werden der Reaktionsmischung in Mengen zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 20 Gew.-% zugesetzt.

Bevorzugt werden vernetzte Polymere aus Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und aus 0-40 Gew.-% bezogen auf ihr Gesamtgewicht keine Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

Bevorzugt werden vernetzte Polymere (b) aus monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_{12} -Carbonsäuren und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen. Insbesondere werden vernetzte Polyacrylsäuren bevorzugt, deren Säuregruppen zu 25-100% als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen.

Als Vernetzer können Verbindungen fungieren, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandiol-diacyrat, Butandiol-dimethacrylat, Hexandiol-diacyrat, Hexandiol-dimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythritriallylether, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Ethylenglykoldiglycidylether oder Polyethylenglykoldiglycidylether

lether mit 2 Mol Pentaerythritoltrialylether oder Allylalkohol und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z. B. N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten, Vinyllether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 2 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykol-dimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrittrialylether und/oder Divinylharnstoff.

Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen der Monomeren zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen. Verwendung finden können z. B. Hydroxyalkylester der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole wie N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkylaminoethylacrylate und Dialkylaminoethylmethacrylate wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Ester werden vorzugsweise in quaternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Weiterhin kann z. B. auch Glycidyl(meth)acrylat eingesetzt werden.

Weiterhin kommen als Vernetzer Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die in der Lage sind, mit den funktionellen Gruppen der Polymere, im wesentlichen den Säuregruppen, zu reagieren.

Die geeigneten funktionellen Gruppen sind Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Triethanolamin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Ethanolamin, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)-propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und α -Methylepipfluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Tolylendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazolidone, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, ferner polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymeren von Dialkyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

Weitere geeignete Vernetzer sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind Magnesium-, Calcium-, Barium- und Aluminiumionen. Diese Vernetzer werden beispielsweise als Hydroxyde, Carbonate oder Hydrogencarbonate eingesetzt. Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die ebenfalls in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden, beispielsweise Polyamine oder deren quaternierte Salze. Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentaamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4 000 000.

Die Vernetzer sind in der Reaktionsmischung beispielsweise von 0,001 bis 20 und vorzugsweise von 0,01 bis 14 Gew.-% vorhanden.

Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wäßrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z. B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylcyclohexylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumylhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohehexanoat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Dimyristilperoxydicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneohehexanoat. Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z. B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanoverlensäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfit, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-Ionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man

als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise $3 \cdot 10^{-6}$ bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiels: für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumann-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaaryl-bisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

Bei der nachträglichen Vernetzung werden Polymere, die durch die Polymerisation der obengenannten monoethylenisch ungesättigten Säuren und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comonomere hergestellt wurden und die ein Molekulargewicht größer 5000, bevorzugt größer 50000 aufweisen, mit Verbindungen umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber Säuregruppen reaktive Gruppen aufweisen. Die geeigneten funktionellen Gruppen sowie Beispiele wurden bereits oben aufgeführt. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 220°C erfolgen.

Weiterhin sind für die nachträgliche Vernetzung die obengenannten polyvalenten Metallionen, die ionische Bindungen ausbilden können, sowie die obengenannten multifunktionellen Basen, die ebenfalls über ionische Bindungen eine Vernetzung bewirken, geeignet.

Die Vernetzer werden den Säuregruppe tragenden Polymeren oder deren Salzen in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-% bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Polymers zugesetzt.

Die vernetzten Polymere (b) werden in der erfindungsgemäßen Mischung vorzugsweise neutralisiert eingesetzt. Die Neutralisation kann jedoch auch nur teilweise erfolgt sein. Der Neutralisationsgrad beträgt bevorzugt 25 bis 100% insbesondere 50 bis 100%. Als Neutralisationsmittel kommen in Frage:

Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine. Vorzugsweise wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Darüberhinaus sind prim., sec. und tert. Aminen einsetzbar.

Als technische Verfahren zur Herstellung dieser Produkte können alle Verfahren Anwendung finden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbent eingesetzt werden, wie sie z. B. im Kapitel 3 in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. Buchholz und A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998 erläutert sind.

Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung als sogenannte Gel-Polymerisation. Dabei werden 10 bis 70 gew.-%ige wässrige Lösungen der Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pflropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes polymerisiert.

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich von 0 bis 150°C, vorzugsweise von 10 bis 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden.

Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich von 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Bevorzugt werden hydrogel-formende Polymere (b), die oberflächennachvernetzt sind. Die Oberflächennachvernetzung kann in an sich bekannter Weise mit getrockneten, genahlenen und abgesiebten Polymerpartikeln geschehen.

Hierzu werden Verbindungen, die mit den funktionellen Gruppen der Polymere (b) unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Hydrogel-Partikel aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder Aceton.

Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bis-chlorhydrinether von Polyalkylenglykolen,
- Alkoxyisilylverbindungen,
- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,
- Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200–10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,
- Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze,
- Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4.

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammonium-dihydrogenphosphat zugesetzt werden.

Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon.

Das Aufbringen der Vernetzerlösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer und Schugi-Mix. Nach Aufsprühen der Vernetzerlösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230°C, bevorzugt 80–190°C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160°C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Trägergases.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird zusätzlich die Hydrophilie der Partikeloberfläche Polymere (b) durch Ausbildung von Komplexen modifiziert. Die Bildung der Komplexe auf der äußeren Schale der Hydrogel-Partikel erfolgt durch Aufsprühen von Lösungen zwei- oder mehrwertiger Metallsalz-Lösungen, wobei die Metall-Kationen mit den Säuregruppen des Polymers unter Ausbildung von Komplexen reagieren können. Beispiele für zwei- oder mehrwertige Metall-Kationen sind Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , $Fe^{2+/3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{+2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Ag^{+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Hf^{4+} , und Au^{+3+} , bevorzugte Metall-Kationen sind Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} und La^{3+} , und besonders bevorzugte Metall-Kationen sind Al^{3+} , Ti^{4+} und Zr^{4+} . Von den genannten Metall-Kationen sind alle Salze geeignet, die eine ausreichende Löslichkeit in dem zu verwendenden Lösungsmittel besitzen. Als Lösungsmittel für die Salze können Wasser, Alkohole, DMF, DMSO sowie Mischungen dieser Komponenten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Wasser und Wasser/Alkohol-Mischungen wie zum Beispiel Wasser/Methanol oder Wasser/1,2-Propandiol.

Das Aufsprühen der Salz-Lösung auf die Partikel des hydrogel-formenden Polymers kann sowohl vor als auch nach der Oberflächenachvernetzung der Partikel erfolgen. In einem besonders bevorzugten Verfahren erfolgt das Aufsprühen der Salzlösung im gleichen Schritt mit dem Aufsprühen der Vernetzerlösung, wobei beide Lösungen getrennt nacheinander oder gleichzeitig über zwei Düsen aufgesprüht werden, oder Vernetzer- und Salzlösung vereint über eine Düse aufgesprüht werden können.

Optional kann noch eine weitere Modifizierung der Partikel aus Polymer (b) durch Zumischung feinteiliger anorganischer Feststoffe, wie zum Beispiel Silica, Bentonite, Aluminiumoxid, Titandioxid und Eisen(II)oxid erfolgen, wodurch die Effekte der Oberflächenachbehandlung noch weiter verstärkt werden. Besonders bevorzugt ist die Zumischung von hydrophilem Silica oder von Aluminiumoxid mit einer mittleren Größe der Primärteilchen von 4 bis 50 nm und einer spezifischen Oberfläche von 50–450 m²/g. Die Zumischung feinteiliger anorganischer Feststoffe erfolgt bevorzugt nach der Oberflächenmodifizierung durch Vernetzung/Komplexbildung, kann aber auch vor oder während diesen Oberflächenmodifizierungen durchgeführt werden.

Das Einbringen von kolloidalem Silber oder des unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalzes in das hydrogel-formende Polymer kann auf verschiedene Weisen erfolgen. So können kolloidales Silber oder die unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalze der Monomerlösung vor der Polymerisation zugesetzt werden oder der Zusatz erfolgt zu irgendeinem Zeitpunkt der Herstellung des hydrogel-formenden Polymers, z. B. während oder nach erfolgter Polymerisation. Es ist auch möglich, kolloidales Silber oder unlösliche bzw. schwerlösliche Silbersalze auf die bereits getrockneten hydrogel-formenden Polymer-Partikel aufzubringen, zum Beispiel durch Aufsprühen einer Emulsion oder Dispersion, die kolloidales Silber oder unlösliche bzw. schwerlösliche Silbersalze enthält, oder durch Zusatz entsprechender Emulsionen oder Dispersionen zu der auf die Hydrogel-Partikel aufzubringenden Oberflächenachvernetzerlösung. Des weiteren ist es auch möglich, kolloidales Silber oder unlösliche bzw. schwerlösliche Silbersalze durch eine Pulvermischung dem Hydrogel zuzusetzen.

Das resultierende hydrogel-formende Polymer enthält das kolloidale Silber oder die unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalze je nach Zeitpunkt der Zugabe gleichmäßig verteilt oder verstärkt an seiner Oberfläche. Besonders bevorzugt wird Hydrogel, dessen Oberfläche mit kolloidalem Silber oder unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalzen behandelt wurde.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird ein unlösliches bzw. schwerlösliches Silbersalz eingesetzt, das sich auf einem inerten Trägermaterial befindet. Unter inert wird hierbei verstanden, daß das Trägermaterial in Kontakt mit Wasser oder wäßrigen Lösungen keine Hydrate bildet, anquillt oder sich gar auflöst. Das Trägermaterial ist bevorzugt oxidischer Natur, d. h. es ist ein Oxid, ein Hydroxid oder enthält Oxy-Anionen wie Sulfat oder Phosphat. Beispiele für solche Materialien sind die Oxide von Titan, Magnesium, Aluminium, Silicium, Cer, Zirkon, Hafnium, Niob und Tantal, Calciumhydroxyapatit und Bariumsulfat. Besonders bevorzugt sind Titandioxid und Siliciumdioxid. Die Partikelgröße des inerten Trägermaterials ist kleiner 500 µm, bevorzugt kleiner 100 µm, und liegt besonders bevorzugt im Bereich von 1 und 15 µm. Die spezifische Oberfläche des inerten Trägermaterials beträgt mindestens 1 g/m², bevorzugt mindestens 5 g/m² und liegt besonders bevorzugt im Bereich von 5 und 100 g/m². Der Gehalt an schwerlöslichem bzw. unlöslichem Silbersalz auf dem inerten Trägermaterial beträgt 0,1–90 Gew.-% bezogen auf Trägermaterial, und bevorzugt 10–60 Gew.-%. Als unlösliches bzw. schwerlösliches Silbersalz wird bevorzugt Silberchlorid eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung der Erfindung enthält das hydrogel-formende Polymer neben kolloidalem Silber oder einem unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalz noch ein nichtionisches, anionisches, kationisches oder amphoteres Tensid mit einem HLB-Wert größer gleich 3 (Definition des HLB-Wertes: siehe W. C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem. 5 (1954) 249). Bevorzugt sind solche Tenside, die in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar sind.

Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid an Alkylphenole, aliphatische Alkohole, Carbonsäuren und Amine. Beispielsweise eignen sich mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid alkoxylierte C₈-C₁₂-Alkylphenole. Handelsübliche Produkte dieser Art sind beispielsweise Octylphenole bzw. Nonylphenole, die jeweils mit 4 bis 20 Mol Ethylenoxid pro Mol

Phenol umgesetzt sind. Andere nichtionische Tenside sind ethoxylierte C₁₀-C₂₄-Fettalkohole oder ethoxylierte C₁₀- bis C₂₄-Fettsäuren sowie ethoxylierte C₁₀-C₂₄-Fettamine oder ethoxylierte C₁₀-C₂₄-Fettsäureamide. Außerdem eignen sich partiell mit C₁₀-C₂₄-Fettsäuren partiell veresterte mehrwertige C₃- bis C₆-Alkohole. Diese Ester können zusätzlich mit 2 bis 20 Mol Ethylenoxid umgesetzt sein. Als Fettalkohole, die zur Herstellung der Tenside alkoxyliert werden, eignen sich beispielsweise Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Myristylalkohol, Laurylalkohol, Oxoalkohole sowie ungesättigte Alkohole, wie Oleylalkohol. Die Fettalkohole werden dabei zu einem solchen Grad ethoxyliert bzw. propoxyliert oder mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt, daß die Reaktionsprodukte in Wasser löslich sind. Im allgemeinen setzt man 1 Mol der oben angegebenen Fettalkohole mit 2 bis 20 Mol Ethylenoxid und gegebenenfalls bis zu 5 Mol Propylenoxid so um, daß man Tenside erhält, die einen HLB-Wert von mehr als 8 haben.

C₃- bis C₆-Alkohole, die partiell verestert und gegebenenfalls ethoxyliert werden, sind beispielsweise Glycerin, Sorbit, Mannit und Pentaerythrit. Diese mehrwertigen Alkohole werden mit C₁₀- bis C₂₄-Fettsäuren, z. B. Ölsäure, Stearinsäure oder Palmitinsäure, partiell verestert. Die Veresterung mit den Fettsäuren erfolgt dabei höchstens bis zu einem solchen Grad, daß noch mindestens eine OH-Gruppe des mehrwertigen Alkohols unverestert bleibt. Geeignete Veresterungsprodukte sind beispielsweise Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat, Manimonooleat, Glycerinmonooleat und Glycerindioleat. Die genannten Fettsäureester mehrwertiger Alkohole, die noch mindestens eine freie OH-Gruppe enthalten, können zur Modifizierung noch mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt werden. Pro Mol Fettsäureester verwendet man vorzugsweise 2 bis 20 Mol der genannten Alkylenoxide. Der Ethoxylierungsgrad hat bekanntlich einen Einfluß auf den HLB-Wert der nichtionischen Tenside. Durch geeignete Wahl der Alkoxylierungsmittel und der Menge an Alkoxylierungsmittel kann man Tenside mit HLB-Werten in einem Bereich von 3 bis 20 in technisch einfacher Weise herstellen.

Eine weitere Gruppe geeigneter Substanzen sind Homopolymere des Ethylenoxids, Blockcopolymere von Ethylenoxid und Alkylenoxiden, vorzugsweise Propylenoxid sowie polyfunktionelle Blockcopolymere, die beispielsweise durch sequentielle Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an Diamine gebildet werden.

Des weiteren geeignet sind Alkylpolyglykoside, wie sie beispielsweise von der Fa. Henkel als APG®, Glucopan® und Plantaren® vermarktet werden.

Die nichtionischen Tenside können entweder allein oder auch in Mischung miteinander verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind C₈- bis C₂₄-Alkylsulfonate, die vorzugsweise in Form der Alkalisalze eingesetzt werden, C₈- bis C₂₄-Alkylsulfate, die vorzugsweise in Form der Alkali- oder Trialkanolammoniumsalze eingesetzt werden, wie Triethanolammoniumlaurylsulfat, Sulfobornsteinsäurediester, z. B. das Natriumsalz von Sulfobornsteinsäuredi(2-ethylhexyl)-ester oder Natriumdioctylsulfosuccinat, Sulfobornsteinsäurehalbester, wie beispielsweise Natriumlaurylsulfosuccinat oder Dinatriumfettalkoholpolyglykolethersulfosuccinat, C₈- bis C₂₄-Alkylarylsulfonsäuren sowie die Schwefelsäurehalbester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Alkylphenole oder Fettalkohole.

Beispiele für geeignete kationische Tenside sind die Salze von Fettaminen, z. B. Kokosfettammoniumacetat, quaternäre Fettsäureaminoester, z. B. Difettsäureisopropylesterdimethylammoniummethosulfat, quaternäre Fettsäureaminoamide, z. B. N-Undecylensäurepropylamino-N-trimethylammoniummethosulfat, Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Fettamine bzw. Salze von Fettaminen, wie Pentaoxethylstearylammmoniumacetat oder ethoxyliertes Methyloleinamin-Methosulfat sowie langkettige Alkylbenzyltrimethylammonium-Verbindungen, wie C₁₀- bis C₂₂-Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid.

Beispiele für geeignete amphothere Tenside sind Verbindungen, die im gleichen Molekül mindestens ein quaternäres Ammoniumkation und mindestens ein Carboxylat- oder Sulfatanion tragen, wie Dimethylcarboxymethyl-Fettsäurealkylamidoammoniumbetaine oder 3-(3-Fettsäureamidopropyl)dimethylammonium-2-hydroxypropan-sulfonate.

Die ionischen Tenside können allein oder auch in Mischung miteinander verwendet werden.

Die Tenside werden in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das hydrogel-formende Polymer, angewendet. Bevorzugt ist hierbei der Einsatz von Sulfosuccinaten wie Natriumdioctylsulfosuccinat oder Natriumlaurylsulfosuccinat. Das Tensid kann ähnlich wie kolloidales Silber oder die unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalze in das hydrogel-formende Polymer eingebracht werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das hydrogel-formende Polymer neben kolloidalem Silber oder unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalzen und gegebenenfalls Tensiden noch Additive mit fungiziden Eigenschaften. Geeignete Additive sind beispielsweise 3-Iod-2-propinylbutylcarbammat, Diidomethyl-p-tolylsulfon, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether und 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 3-Iod-2-propinylbutylcarbammat.

Die Additive werden in Mengen von 1 bis 10000 ppm, vorzugsweise 10 bis 1000 ppm, bezogen auf das hydrogel-formende Polymer, angewendet. Die Additive können ähnlich wie kolloidales Silber oder das unlösliche bzw. schwerlösliche Silbersalz in das hydrogel-formende Polymer eingebracht werden.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen absorbierenden Zubereitung liegt im Bereich von 3 bis 7, bevorzugt von 4 bis 6 und besonders bevorzugt von 4,5 bis 6.

Die erfindungsgemäßen absorbierenden Zubereitungen zeigen gut fungizide und bakterizide Eigenschaften. Die sie enthaltenden Hygieneartikel zeigen eine gute Hautverträglichkeit.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Hygieneartikel, umfassend

- (A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung
- (B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht
- (C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend
 - (C1) 10-100 Gew.-% der erfindungsgemäßen absorbierenden Zubereitung
 - (C2) 0-90 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
- (D) gegebenenfalls eine, sich unmittelbar oberhalb und unterhalb des Kerns (C) befindende Tissueschicht und
- (E) gegebenenfalls eine sich zwischen (A) und (C) befindende Aufnahmeschicht.

Unter Hygieneartikel sind dabei sowohl Inkontinenzeinlagen und Inkontinenzhosen für Erwachsene als auch Windeln für Babys zu verstehen.

Bei der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (A) handelt es sich um die Schicht, die direkten Hautkontakt hat. Das Material sind übliche synthetische und halbsynthetische Fasern oder Filme wie Polyester, Polyolefine, Rayon oder natürliche Fasern wie Baumwolle. Bei nichtgewebten Materialien, sind die Fasern in der Regel durch Bindemittel wie Polyacrylate verbunden. Bevorzugte Materialien sind Polyester, Rayon und deren Blends, Polyethylen und Polypropylen.

Die flüssigkeitsundurchlässige Schicht (B) besteht in der Regel aus einer Folie aus Polyethylen oder Polypropylen. Der Kern (C) enthält neben der erfindungsgemäßen Mischung (C1) hydrophiles Fasermaterial (C2). Unter hydrophiles ist zu verstehen, daß sich wässrige Flüssigkeiten schnell über die Faser verteilen. Für gewöhnlich ist das Fasermaterial Cellulose, modifizierte Cellulose, Rayon, Polyester wie Polyethylenterephthalat. Besonders bevorzugt werden Cellulosefasern wie Zellstoff. Die Fasern haben in der Regel einen Durchmesser von 1–200 µm, bevorzugt 10–100 µm. Darüberhinaus haben die Fasern eine Mindestlänge von 1 mm.

Der Anteil des hydrophilen Fasermaterials bezogen auf die Gesamtmenge des Kern beträgt bevorzugt 20–80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40–70 Gew.-%.

Der Aufbau und die Form von Windeln ist allgemein bekannt und beispielsweise in der EP-A-0 316 518 und EP-A-0 202 127 beschrieben.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Beschreibung der Testmethoden:

Messung des pH-Wertes

100 ml 0,9 gew.-%ige NaCl-Lösung wurde in einem 150 ml-Becherglas mit Hilfe eines Magnetrührers mit moderater Geschwindigkeit gerührt, ohne daß Luft in die Lösung eingeblasen wurde. Zu dieser Lösung wurden $0,5 \pm 0,001$ g absorbierende Mischung gegeben und 10 Minuten lang gerührt. Nach 10 Minuten wurde der pH-Wert der Lösung mit Hilfe einer pH-Glaselektrode gemessen, wobei der Wert erst dann abgelesen wurde, wenn er stabil war, frühestens jedoch nach 1 Minute.

Bestimmung der mikrobiziden Wirksamkeit

1 g absorbierende Mischung wurde mit 100 ml synthetischer Harnersatzlösung vermischt und mit 0,1 ml Keimlösung (ca. $1-5 \times 10^8$ KBE pro ml Keimsuspension) versetzt. Die synthetische Harnersatzlösung enthielt auf 1000 ml entsalztes Wasser 0,64 g CaCl_2 , 1,14 g $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 8,20 g NaCl und 20,0 g Harnstoff. Die kontaminierte Prüflösung wurde bei 37°C unter Schütteln bei 100 Upm im Wasserbad inkubiert. Zum Zeitpunkt 0 Minuten, nach 6 und 23 Stunden wurden 10 ml kontaminierte Prüflösung mit 90 ml Caso-Bouillon und Inaktivierungssubstanzen vermischt. Von der Inaktivierungs-Bouillon wird 1 ml mit Caso-Agar vermischt und 0,1 ml Inaktivierungsbouillon auf Caso-Agar + HLT ausgespielt.

Beispiel 1

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 101 wurden 3600 g entsalztes Wasser und 1400 g Acrylsäure vorgelegt. Nun erfolgte die Zugabe von 7,5 g Tetraallyloxyethan. Bei einer Temperatur von 4°C wurden 2,2 g 2,2'-Azobisamidinopropandihydrochlorid, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, 4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g entsalztem Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin ohne Rühren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 92°C anstieg, ein festes Gel entstand. Dieses wurde anschließend mechanisch zerkleinert und durch Zugabe von 25 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 5,3 eingestellt. Das Gel wurde dann getrocknet, gemahlen und auf eine Korngrößenverteilung von 100–850 µm abgesiebt. 1 kg dieses getrockneten Hydrogels wurde in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung bestehend aus 25 g entsalztem Wasser, 40 g Methanol und 20 g einer 15 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Adduktes (RETEN® 204 LS der Fa. Hercules) besprüht und anschließend für 60 Minuten bei 140°C getempert. Nach Abkühlen wurde das Produkt in dem Pflugscharmischer zusätzlich noch mit einer Mischung aus 50 ppm Silberprotein (Aldrich, Silberprotein mild, kolloidales Silber, ca. 20% Ag) und 2,5 Gew.-% entsalztem Wasser, jeweils bezogen auf das Polymer, besprüht. Die mikrobizide Wirksamkeit des vorliegend beschriebenen Produktes wurde bestimmt (Tabelle 1):

Tabelle 1

Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
Escherichia coli ATCC 8739	$4,5 \times 10^5$	$5,2 \times 10^5$	< 10	< 10
Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$6,2 \times 10^5$	$5,3 \times 10^5$	< 10	< 10

Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
Staphylococcus aureus ATCC 9027	$5,9 \times 10^5$	$5,5 \times 10^5$	< 10	< 10
Candida albicans ATCC 10231	$4,8 \times 10^5$	$4,4 \times 10^5$	$7,9 \times 10^2$	90

Beispiel 2

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 30 l wurden 14340 g entsalztes Wasser und 30 g Pentaerythritoltriallylether als Copolymerisationsvernetzer vorgelegt, 5170 g Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam 5990 g Acrylsäure so zudosiert, daß ein Übersäumen der Reaktionslösung vermieden wurde, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 3–5°C abkühlte. Bei einer Temperatur von 4°C wurden 6,0 g 2,2'-Azobisamidinopropandihydrochlorid, gelöst in 60 g entsalztem Wasser, 12 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 450 g entsalztem Wasser sowie 1,2 g Ascorbinsäure, gelöst in 50 g entsalztem Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 85°C anstieg, ein Gel entstand. Dieses wurde anschließend in einen Knetter überführt, mit 6,0 g JM ActiCare™ (Fa. Johnson Matthey PLC, enthält 2% Silberchlorid, 8% Titandioxid und 5–25% Natriumdioctylsulfosuccinat) und 500 g entionisiertem Wasser versetzt, homogen verknetet, zerkleinert, getrocknet, gemahlen und gesiebt. 1 kg dieses Produktes wurde in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung von 2 g Polyglycerinpolyglycidylether (Dcnacol® EX-512 von Nagase Chemicals Ltd.), 0,3 g Zitronensäure, 40 g entsalztes Wasser und 60 g 1,2-Propandiol besprüht und anschließend 40 Minuten lang bei 150°C getempert. Die mikrobizide Wirksamkeit des vorliegend beschriebenen Produktes, welches ein pH-Wert von 6,0 aufweist, ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
Escherichia coli ATCC 8739	$4,6 \times 10^6$	$3,2 \times 10^6$	< 10	< 10
Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$5,7 \times 10^6$	$6,2 \times 10^6$	< 10	< 10

Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
Staphylococcus aureus ATCC 9027	$1,9 \times 10^6$	$9,8 \times 10^6$	< 10	< 10
Candida albicans ATCC 10231	$3,5 \times 10^6$	$4,1 \times 10^6$	$1,2 \times 10^3$	$5,7 \times 10^2$

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 2 vorgegangen, der Nachvernetzerlösung wurde jedoch noch zusätzlich 0,02 Gew.-% der in Tabelle 3 angeführten Additive zugesetzt. Die mikrobizide Wirksamkeit der Produkte ist Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

Additiv	Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat	Escherichia coli ATCC 8739	$2,5 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$	< 10	< 10
3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$4,8 \times 10^5$	$4,5 \times 10^5$	< 10	< 10
3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat	Staphylococcus aureus ATCC 9027	$6,7 \times 10^5$	$6,2 \times 10^5$	< 10	< 10
3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat	Candida albicans ATCC 10231	$3,3 \times 10^5$	$3,5 \times 10^5$	40	< 10
Diidomethyl-p-tolylsulfon	Escherichia coli ATCC 8739	$8,6 \times 10^4$	$9,1 \times 10^4$	< 10	< 10
Diidomethyl-p-tolylsulfon	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$7,7 \times 10^4$	$8,1 \times 10^4$	< 10	< 10
Diidomethyl-p-tolylsulfon	Staphylococcus aureus ATCC 9027	$6,2 \times 10^4$	$5,7 \times 10^4$	< 10	< 10
Diidomethyl-p-tolylsulfon	Candida albicans ATCC 10231	$2,9 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$	$1,1 \times 10^2$	< 10
2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether	Escherichia coli ATCC 8739	$4,3 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$	< 10	< 10

Additiv	Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
2,4,4'- Trichlor-2'- hydroxy- diphenylether	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$3,8 \times 10^4$	$4,1 \times 10^4$	< 10	< 10
2,4,4'- Trichlor-2'- hydroxy- diphenylether	Staphylococ- cus aureus ATCC 9027	$6,0 \times 10^4$	$5,7 \times 10^4$	< 10	< 10
2,4,4'- Trichlor-2'- hydroxy- diphenylether	Candida albicans ATCC 10231	$4,4 \times 10^6$	$4,1 \times 10^6$	$2,4 \times 10^2$	< 10
2-Brom-2- nitro-1,3- propandiol	Escherichia coli ATCC 8739	$2,9 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$	< 10	< 10
2-Brom-2- nitro-1,3- propandiol	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$4,8 \times 10^5$	$3,5 \times 10^5$	< 10	< 10
2-Brom-2- nitro-1,3- propandiol	Staphylococ- cus aureus ATCC 9027	$3,7 \times 10^5$	$4,1 \times 10^5$	< 10	< 10
2-Brom-2- nitro-1,3- propandiol	Candida albicans ATCC 10231	$5,2 \times 10^5$	$4,8 \times 10^4$	$4,8 \times 10^2$	< 10

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde das Produkt nicht mit einer Silberprotein-Emulsion besprüht. Die mikrobizide Wirksamkeit des Produktes ist Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4

Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
Escherichia coli ATCC 8739	$5,6 \times 10^5$	$8,9 \times 10^5$	> 10^6	> 10^6
Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$4,8 \times 10^5$	> 10^6	> 10^6	> 10^6
Staphylococ- cus aureus ATCC 9027	$6,4 \times 10^5$	> 10^6	> 10^6	> 10^6
Candida albicans ATCC 10231	$2,9 \times 10^5$	$6,5 \times 10^5$	> 10^6	> 10^6

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch wurde das Gel nicht mit der Silberchlorid-haltigen Suspension versetzt. Die mikrobizide Wirksamkeit des Produktes ist Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5

Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	$2,2 \times 10^5$	$7,4 \times 10^5$	$> 10^6$	$> 10^6$
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	$2,9 \times 10^5$	$9,4 \times 10^5$	$> 10^6$	$> 10^6$
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 9027	$1,5 \times 10^5$	$> 10^6$	$> 10^6$	$> 10^6$
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	$3,1 \times 10^5$	$8,5 \times 10^5$	$> 10^6$	$> 10^6$

Die nach Beispiel 1 bis 3 erhaltenen hydrogel-formenden Polymere zeichnen sich im Gegensatz zu den in den Vergleichsbeispielen erhaltenen Polymeren durch hervorragende mikrobizide Wirksamkeit aus und sind deshalb in hervorragender Weise als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere von Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut, geeignet, beispielsweise in Hygieneartikeln wie z. B. Baby- und Erwachsenenwindeln, Damenbinden, Tampons und dergleichen.

Patentansprüche

1. Absorbierende Zubereitung, enthaltend
 - (a) ein in Wasser schwer- oder unlösliches Silbersalz oder kolloidales Silber und
 - (b) ein hydrogel-formendes Polymer,
 wobei der Anteil des Silbers 0,1 bis 1000 ppm des hydrogel-formenden Polymers beträgt.
2. Absorbierende Zubereitung nach Anspruch 1, bestehend aus
 - (a) einem in Wasser schwer- oder unlöslichen Silbersalz oder kolloidalem Silber und
 - (b) einem hydrogel-formenden Polymer
 und gegebenenfalls für Hydrogel üblichen Zusatzstoffen.
3. Absorbierende Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer ein vernetztes Polymer aus Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und 0-40 Gew.-% bezogen auf sein Gesamtgewicht keine Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren ist.
4. Absorbierende Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer ein vernetztes Polymer aus monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₂-Carbonsäuren und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen ist.
5. Absorbierende Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des hydrogel-formenden Polymers mit einem in Wasser schwer- oder unlöslichen Silbersalz oder kolloidalem Silber behandelt wurde.
6. Absorbierende Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich das schwer- oder unlösliche Silbersalz auf einem inerten Trägermaterial befindet.
7. Absorbierende Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein nichtionisches, anionisches, kationisches oder amphoter Tensid mit einem HLB-Wert ≥ 3 enthält.
8. Absorbierende Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein fungizides Additiv enthält.
9. Verwendung von in Wasser schwer- oder unlöslichen Silbersalzen oder kolloidalem Silber in Hygieneartikeln.
10. Verwendung von absorbierenden Zubereitungen, gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 in Hygieneartikeln.
11. Hygieneartikel umfassend
 - (A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung
 - (B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht
 - (C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend
 - (C1) 10-100 Gew.-% einer absorbierenden Zubereitung gemäß den Ansprüchen 1-8
 - (C2) 0-90 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
 - (D) gegebenenfalls eine sich unmittelbar oberhalb und unterhalb des Kernes (C) befindende Tissueschicht und
 - (E) gegebenenfalls eine sich zwischen (A) und (C) befindende Aufnahmeschicht.